日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2003年 7月10日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-194939

[ST. 10/C]:

[JP2003-194939]

出 願 人
Applicant(s):

キヤノン株式会社

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年 9月16日





【書類名】 特許願

【整理番号】 255610

【提出日】 平成15年 7月10日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 G02B 5/18

G02B 27/42

G02B 13/18

G03B 7/20

【発明の名称】 光学材料、及びそれにより形成された光学素子、回折光

学素子、積層型回折光学素子

【請求項の数】 14

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社

内

【氏名】 宇久田 秀雄

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

【識別番号】 100090538

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社

内

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 恵三

【電話番号】 03-3758-2111

【選任した代理人】

【識別番号】 100096965

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会

社内

【弁理士】

【氏名又は名称】 内尾 裕一

【電話番号】

03-3758-2111

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】

特願2002-254711

【出願日】

平成14年 8月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

011224

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9908388

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光学材料、及びそれにより形成された光学素子、回折光学素子、積層型回折光学素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 d線の屈折率(nd)とアッペ数(νd)との関係が、

 $n_d > -6$. $667 \times 10^{-3} \times d + 1$. 70

であり、アッペ数(ν d)と2次分散(θ g, F)との関係が

 θ_{g} , $F \le -2 \times 10^{-3} \nu_{d} + 0.59$

であることを特徴とする光学材料。

【請求項2】 前記アッペ数(ν d)が30以下であることを特徴とする請求項1に記載の光学材料。

【請求項3】 前記光学材料は、ITOからなることを特徴とする請求項1 に記載の光学材料。

【請求項4】 前記光学材料は、前記2次分散(θ g, F)が0.45以下の無機微粒子を含有したポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の光学材料。

【請求項5】 前記ポリマーはポリスチレンであり、前記無機微粒子はIT 〇微粒子であることを特徴とする請求項1に記載の光学材料。

【請求項6】 前記ITO微粒子の粒径が2~50nmであることを特徴と する請求項5に記載の光学材料。

【請求項7】 請求項1乃至6のいずれか1項に記載の光学材料により形成されたことを特徴とする光学素子。

【請求項8】 請求項7に記載の光学素子の表面は、回折形状が形成された 回折面であることを特徴とする回折光学素子。

【請求項9】 請求項7に記載の光学素子の表面は、屈折形状が形成された 屈折面であることを特徴とする屈折光学素子。

【請求項10】 d線の屈折率 (n_d) とアッペ数 (ν_d) との関係が、 n_d >-6. $667 \times 10^{-3} \nu_d + 1$. 70 であり、アッペ数 (ν_d) と 2 次分散 $(\theta_{g,F})$ との関係が $\theta_{g,F} \le -2 \times 10^{-3} \nu_d + 0$. 59 である光学材料

により形成され、一方の表面が回折形状を有する回折面である第1の回折光学素子と、該第1の回折光学素子よりもアッペ数が大きく、一方の表面が回折形状を有する回折面である第2の回折光学素子とを有し、該第1の回折光学素子と第2の回折光学素子は、お互いの回折面が対向して配置されていることを特徴とする積層型回折光学素子。

【請求項11】 少なくとも2層からなり、各層が異なる光学材料から形成されている積層型回折光学素子において、d線の屈折率 (n_d) とアッペ数 (ν_d) との関係が、 $n_d>-6$. $667\times10^{-3}\nu_d+1$. 70であり、アッペ数 (ν_d) と2次分散 $(\theta_{g,F})$ との関係が $\theta_{g,F}$ との関係が $\theta_{g,F}$ こことの関係が $\theta_{g,F}$ を有する回折面である第1の層と、該第1の光学材料よりもアッペ数が大きく、一方の表面が回折形状を有する回折面である第2層とを有することを特徴とする積層型回折光学素子。

【請求項12】 請求項10または11のいずれか1項に記載の積層型回折 光学素子を含むことを特徴とする光学系。

【請求項13】 前記光学系は、投影光学系であることを特徴とする請求項 11に記載の光学系。

【請求項14】 前記光学系は、撮影光学系であることを特徴とする請求項 11に記載の光学系。

【発明の詳細な説明】

 $[0\ 0\ 0\ 1]$

【発明の属する技術分野】

本発明は、屈折光学素子及び回折光学素子等の光学素子に使用される、光学材料に関するものである。特に屈折率分散が高い光学材料及びそれにより形成された光学素子、回折光学素子、積層型回折光学素子に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

従来から光の屈折のみによって構成される屈折光学系においては、分散特性の 異なる硝材を組み合わせることによって色収差を減らしている。例えば、望遠鏡 等の対物レンズでは分散の小さい硝材を正レンズ、分散の大きい硝材を負レンズ とし、これらを組み合わせて用いることで軸上に現れる色収差を補正している。 この為、レンズの構成、枚数が制限される場合や使用される硝材が限られている 場合などでは、色収差を十分に補正することが非常に困難である。

[0003]

また、SPIE Vol. 1354 International Lens Design Conference (1990)には、レンズ面やあるいは 光学系の一部に、回折格子を有する回折光学素子を用いることで色収差を減じる 方法が開示されている。これは、光学素子としての屈折面と回折面とでは、ある 基準波長の光線に対する色収差の発生する方向が、逆になるという物理現象を利用したものである。さらに、このような回折光学素子は、その回折格子の周期的 構造の周期を変化させることで、非球面レンズと同等の効果を持たせることができる。そのため、色収差の低減に非常に大きな効果がある。

[0004]

ここで、光線の回折作用について説明する。一般に屈折系の光学素子である球面及び非球面レンズに入射した1本の光線は、その球面及び非球面で屈折した後も1本の光線となる。これに対し、回折系の光学素子である回折光学素子に入射した1本の光線は、回折作用により各次数の複数の光に分かれる。

[0005]

そのため、光学系として用いられた回折光学素子の特長を充分に発揮させるには、使用波長領域の光束を特定次数(以後設計次数とも言う)に集中させなければならない。使用波長領域の光束が設計次数に集中している場合は、それ以外の回折次数の回折光の強度は非常に低いものとなる。そのため、設計次数以外の光線が設計次数の光線とは別な所に結像してしまうフレア光となる事はない。

[0006]

使用波長領域の光束が設計次数に集中するように、回折格子の格子構造をあらかじめ決定し、回折効率を十分に高くする構成は、特開平09-127321号 (特許文献1)、特開平09-127322号(特許文献2)、特開平11-044810号(特許文献4)に開示されている。これらは複数の光学素子を組み合わせて構成されており、各光学

素子の屈折率分散と光学素子の境界面に形成される格子の形状を最適に選ぶことで、広波長範囲で高い回折効率を有する構成となっている。具体的には基板上に複数の光学材料を積層し、その境界面の少なくとも1つにレリーフパターン、階段形状、キノフォーム等を形成することで、所望の回折光学素子を形成している

[0007]

これらの先行特許においては、広い波長範囲で高い回折効率を有する構成を得 るために、相対的に屈折率分散の低い材料と屈折率分散の高い材料との組み合わ せている。具体的には、特開平09-127321号の場合は、屈折率分散の低 い材料としてBMS 8 1 (n_d=1.64, ν_d=60.1:オハラ製)を、屈 折率分散の高い材料としてプラスチック光学材料PC(nd=1.58,vd= 30.5:帝人化成)を用いている。同様に特開平09-127322号の場合 は、屈折率分散の低い材料としてLaLl4 (nd=1.698, νd=55. 5:オハラ製)、アクリル樹脂(nd=1.49, νd=57.7)、Cyto p (n_d=1.34149, ν_d=93.8:旭硝子製)を、屈折率分散の高い 材料としてプラスチック光学材料PC(nd=1.58,vd=30.5:帝人 化成)を用いている。特開平11-044808号及び特開平11-04481 0号の場合は、屈折率分散の低い材料としてC001 (n_d=1.525, ν_d =50.8:大日本インキ製)、PMMA(n_d=1.4917, _{vd}=57. 4)、BMS 8 1 (n_d = 1.64, ν_d = 60.1:オハラ製)を、屈折率分 散の高い材料としてプラスチック光学材料PC(nd=1.58,vd=30. 5: 帝人化成)、 $PS(n_d=1.5918, \nu_d=31.1)$ 、等を用いてい る。

[0008]

また、屈折率分散の高い材料と低い材料において、屈折率分散の差が大きいほど構成される光学素子の回折効率は高くなり、光学素子の画角は広くなる。そのためには、より屈折率分散の高い(アッペ数が小さい)材料を使用する事が必要であり、それにより色収差をより正確に補正する事ができる。

[0009]

図1は、光学材料として市販されている材料の、アッベ数と屈折率を示したグラフである。図1において縦軸は屈折率(n_d)、横軸はアッベ数(ν_d)である。前述した特開平09-127321号、特開平09-127322号、特開平11-044808号、特開平11-044810号に記載された光学材料は図1に含まれている。図1からわかるように、一般の光学材料の屈折率は n_d >-6.667×10⁻³ ν_d +1.70を満たしている事がわかる。尚、図に示した直線は n_d =-6.667×10⁻³ ν_d +1.70である。また、図1に示されている有機高分子の光学材料の中でアッペ数が最も小さいのは、アッペ数が17.3であるポリビニルカルバゾール(PVC2)である。

[0010]

【特許文献1】

特開平09-127321号

【特許文献2】

特開平09-127322号

【特許文献3】

特開平11-044808号

【特許文献4】

特開平11-044810号

 $[0\ 0\ 1\ 1]$

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、回折光学素子の更なる機能向上のためには、単に屈折率分散の高い(アッペ数が小さい)材料を使用するだけでは、可視領域全域の回折効率は高まるがものの、使用波長領域において部分的に回折効率の落ち込みが発生してしまう。図2は屈折率分散の高い材料としてポリビニルカルバゾールを使用した場合の、ポリビニルカルバゾールを用いた多層回折光学素子の回折効率を示すグラフである。図2の縦軸は回折効率、横軸は波長を示している。図2に示すように、使用波長領域(400nm~700nm)において、400~420nm、630~700nmにおける回折効率は98%以下の非常に低いものであり、特に短波長領域における回折効率の低下が顕著である。そのため更なる改良が必要

となっている。

[0012]

本発明は、単に屈折率分散の高い(アッペ数が小さい)材料を使用するだけでは、屈折率(n_d)、アッペ数(ν_d)、2次分散($\theta_{g,F}$)、及び屈折率(n_d)とアッペ数(ν_d)との関係、アッペ数 ν_d と 2次分散 $\theta_{g,F}$ との関係を考慮した光学材料を使用することで、可視領域全域における回折効率を向上させるとともに、各波長域における部分的な回折効率の落ち込みが発生しない、光学材料及び光学素子を提供することを目的としている。

[0013]

【課題を解決するための手段】

そこで本発明においては前述の課題を解決するために、 d 線の屈折率(n d) とアッペ数(ν d) との関係が、 n d > - 6 . 6 6 7 × 1 0 ^{- 3} ν d + 1 . 7 0 であり、アッペ数 ν d と 2 次分散(θ g , F)の関係が、 θ g , F \leq - 2 × 1 0 - 3 ν d + 0 . 5 9 である光学材料を提供している。

[0014]

また本発明は、前記アッペ数(ν _d)が30以下である光学材料を提供している。

[0015]

また本発明は、前記光学材料がITOからなる光学材料を提供している。

[0016]

また本発明は、前記 2 次分散(θ g, F)が 0 . 4 5以下の無機微粒子を含んでいる光学材料を提供している。

[0017]

また本発明は、前記光学材料は、ポリスチレンとITO微粒子を含んだ光学材料であることを提供している。

[0018]

また本発明は、前記ITO微粒子の粒径が2~50nmである光学材料を提供している。

[0019]

また本発明は、前記光学材料から製造される光学素子を提供している。

[0020]

また本発明は、前記光学素子の表面には、回折面が形成されている回折光学素 子及び屈折面が形成されていることを特徴とする屈折光学素子を提供している。

$[0\ 0\ 2\ 1\]$

また本発明は、 d線の屈折率(n_d)とアッペ数(ν_d)との関係が、 n_d > -6 . 6 6 7 × 1 0 -3 ν_d + 1 . 7 0 であり、アッペ数(ν_d)と 2 次分散(θ_g , F)との関係が θ_g , F \leq -2 × 1 0 -3 ν_d + 0 . 5 9 である光学材料により形成され、一方の表面が回折形状を有する回折面である第 1 の回折光学素子と、該第 1 の回折光学素子よりもアッペ数が大きく、一方の表面が回折形状を有する回折面である第 2 の回折光学素子とを有し、該第 1 の回折光学素子と第 2 の回折光学素子は、お互いの回折面が対向して配置されている積層型回折光学素子を提供している。

[0022]

また本発明は、少なくとも2層からなり、各層が異なる光学材料から形成されている積層型回折光学素子において、 d線の屈折率(n_d)とアッペ数(ν_d)との関係が、 n_d > -6 . $667 \times 10^{-3} \nu_d + 1$. 70 であり、アッペ数(ν_d)と2次分散($\theta_{g,F}$)との関係が $\theta_{g,F}$ をの関係が $\theta_{g,F}$ との関係が $\theta_{g,F}$ を θ_{g

[0023]

また本発明は、前記光学素子を有することを特徴とする投影光学系及び撮像光 学系を提供している。

[0024]

【発明の実施の形態】

「第1の実施の形態]

通常、光学素子による光の屈折率は、短波長になればなるほど急激に変化し、 設計された屈折率と差が大きくなる。そのため、短波長になればなるほど設計次 数に対する回折効率は低下する。本発明者はこの様な物質の波長分散の急激な変化が、屈折率の2次分散 θ g , F = $\begin{pmatrix} n & g - n & F \end{pmatrix}$ $/ \begin{pmatrix} n & F - n & C \end{pmatrix}$ に起因し、屈折率の2次分散(θ g , F)が小さいほど回折効率が向上する事を見出した。

[0025]

図 3 は、図 1 と同様に光学材料として市販されている材料のアッペ数と 2 次分散との関係を示したグラフである。図 3 において縦軸は 2 次分散(θ g , F)、横軸はアッベ数 ν d である。図 3 からわかるように、一般の光学材料の 2 次分散は θ g , F > $-2 \times 10^{-3} \nu$ d + 0 . 5 9 を満たしている事がわかる。

[0026]

本発明者は 2 次分散の値を下げることに着目し、通常光学材料には使用されないアッペ数の小さな無機酸化物の微粒子をポリマー等の光学材料に含有させる事で、屈折率の 2 次分散が θ g , $F \le -2 \times 10^{-3}$ v d + 0 . 5 9 を満たす光学材料とすることができないかを検討した。アッペ数の小さな無機酸化物としては、TiO2 (n d = 2 . 2652 , v d = 11 . 8) , Nb2O5 (n d = 2 . 367 , v d = 14 . 0) , ITO (n d = 1 . 8581 , v d = 5 . 53) , Cr2O3 (n d = 2 . 2178 , v d = 13 . 4) , BaTiO3 (n d = 2 . 4362 , v d = 11 . 3) 等が考えられる。検討の結果、ITOを使用することにより、v d > v d > v d + v d > v d + v d >

[0027]

そこでITOに関して詳しく検証した。ITOは他の無機酸化物と異なり、電子遷移による屈折率の変化に加え、錫によるドーピングや酸素の空孔によりフリーキャリアが発生し屈折率が変化する。図4にITOの波長と屈折率の関係を示す。図4(a)は、電子遷移による各波長における屈折率の変化を示しており、図4(b)は、フリーキャリアによる各波長における屈折率の変化を示している。また図4(c)は、電子遷移による屈折率の変化とフリーキャリアによる屈折

率の変化を組み合わせた、実際のITOの各波長における屈折率の変化を示している。図4(a)から分かるように、電子遷移による屈折率分散は可視域においては400 nm~450 nmの短波長側で急激に変化する。また図4(b)から分かるように、フリーキャリアによる屈折率分散は可視域においては600 nm~700 nmの長波長側でその変化が急激となる。その二つの影響が組み合わさることにより、屈折率の2次分散(θ g, F)は他の無機酸化物に比べ非常に小さくなる。従って、ITOと同様に透明でフリーキャリアの影響があるSnO2及びATO(アンチモンをドーピングしたSnO2)等も使用する事ができる。

[0028]

また、ITOは通常透明電極を構成する材料であり、通常、液晶表示素子、EL素子等に用いられている。その厚みは50~500nmの範囲で使用される事が多い。しかしながら、真空成膜により形状を整えることにより50nm以下の厚さの回折光学素子に使用する事が可能である。また、ITOはホストポリマーとして市販のUV硬化樹脂との組み合わせることができるため、非常に容易に光学材料として製造することができ、特に光硬化により製造する回折光学素子に適用が容易である。

[0029]

[0030]

また、ITO微粒子を用いる際にはその粒径が2~50nmであることが望ましい。粒径が50nmよりも大きくなると混合物の光散乱が大きくなり、光学素子として用いることができない。また、粒径が2nm以下になると表面の量子効果が大きくなり、ITOの特性を示さなくなる。

[0031]

また I T O を含有した光学材料は、アッペ数 ν d が同一である場合、 n d \leq - 6. 667×10⁻³ ν d + 1. 70の条件を満たす材料よりも、 n d > - 6.

 $667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$ の条件を満たす材料の方が、2 次分散(θ_{g} , F)が小さいなる。そのため、設計次数以外の回折光を低減する効果が大きい。

[0032]

また、ITOを含有するポリマーとしては、ITO微粒子を混合し均一に分散することのできるポリスチレンが最も好適である。ITOを含有したポリスチレンはITO微粒子をスチレンモノマーに添加されものを硬化させることにより得られる。但し、ITOを含有するポリマーはポリスチレンに限られるものではなく、光学材料として $n_d>-6$. $667\times10^{-3}\nu_d+1$. 70でかつ、 θ_g , $F\le-2\times10^{-3}\nu_d+0$. 59 を満足するものであれば良い。

[0033]

以上説明したように、ITO微粒子をポリマー等の光学材料に添加することで、 $n_d>-6$. $667\times10^{-3}\nu_d+1$. 70でかつ、 θ_g , $F\leq -2\times10^{-3}\nu_d+0$. 59の特性の光学材料を用いることにより、色収差をより正確に補正された光学素子を提供できる。また部分的な回折効率の落ち込みは発生せず、各使用波長領域において回折効率が非常に安定した光学素子を提供できる。

[0034]

尚本実施の形態では回折光学系についてのみ説明したが、本発明はこれに限定するものではない。屈折率分散の2次分散の小さな特性を用いた屈折光学系への利用も可能である。

[0035]

(実施例1)

図5乃至8を参照して、実施例1における積層型回折光学素子の構成とその製造方法を説明する。まず、平均粒径10nmのITO微粒子を4.4w%分散させたクロロフォルム溶液に100gにスチレンモノマーを12gと光開始剤1ーヒドロキシーシクロヘキシルーフェニルーケトン0.15gを添加した後、クロロフォルム溶液を減圧して除去し光学原料2を製造した。

[0036]

次に図5(a)に示す様に、回折格子形状に加工された金型1に光学原料2を 供給した。次に、図5(b)に示すように、光学原料2上にガラス(BK7)平 板 3 を乗せ、U V 露光機(E X 2 5 0:H O Y A - S C H O T T 社製)で 2 0 0 0 0 m J / c m 2 (1 0 0 m W / c m 2 , 2 0 0 秒)で照射した。その後、図 5 (c)に示すように、硬化した光学素子 2'を金型 1 から離型して回折光学素子 4 を製造した。尚、この光学原料 2 は U V 露光し硬化することにより、スチレンの重合が進みポリスチレンと I T O 微粒子の光学材料が形成される。従って光学素子 2'を形成する光学材料の光学特性は(n d = 1.606, ν d = 2 2.7, θ g, Γ = 0.495)であった。この光学特性は n d > -6.667×10 -3 ν d + 1.70、 θ g, Γ ≤ -2 × 10 -3 ν d + 0.59をともに満足するものである。

[0037]

一方、もう一つの光学素子を形成するため、光学特性が($n_d=1.513$, $\nu_d=51.0$)の光硬化樹脂 6 を光学材料として準備した。図 6 (a) に示す様に、回折格子形状に加工された金型 5 を窒素雰囲気中で 2 8 0 ∞ に加熱した後、光硬化樹脂 6 を金型 5 に流し込んだ。その上にガラス(BK7)平板7を乗せて、図 6 (b) に示すように加圧した。その後不図示のUV露光機(EX 2 5 0 : HOYA-SCHOTT社製)で 3 0 0 0 m J/c m 2 (1 0 0 m W/c m 2 , 3 0 0 0 M III に示すように、硬化した光学素子 6 を金型 5 から離型して回折光学素子 8 を製造した。

[0038]

[0039]

図8は、製造された積層型回折光学素子10における、入射角度0°の一次回

折光の各波長(400nm~700nm)における強度を示したグラフである。 横軸は波長、縦軸は回折効率を示している。図8において、波長400nmの時の回折効率は99.3%、波長500nmの時の回折効率は99.7%、波長700nmの時の回折効率は99.4%である。従って積層型回折光学素子10の回折効率は、使用波長の全域において99%以上になっており、非常に良好な強度の波長分布を示していると言える。

[0040]

(実施例2)

1

次に図9、図6、図10、図11を参照して、実施例2における積層型回折光学素子の構成とその製造方法を説明する。まず、平均粒径10nmのITO微粒子を8.8w%分散させたクロロフォルム溶液に100gにスチレンモノマーを12gと光開始剤1ーヒドロキシーシクロヘキシルーフェニルーケトン0.15gを添加した後、クロロフォルム溶液を減圧して除去し光学原料12を製造した。

[0041]

[0042]

一方、もう一つの光学素子を形成するため光学材料としては、実施例 1 と同様に光学特性が(n d=1. 5 1 3 , ν d=5 1 . 0)の光硬化樹脂 6 を準備し、

図6 (a)~(c)に示す実施例1と同様の方法により回折光学素子8を製造した。

[0043]

1

次に回折光学素子 14 と回折光学素子 8 の回折面に反射防止膜を成膜した後、図 10 に示す様に、お互いの回折格子が対向する様に組み合わせて積層型回折光学素子 20 を製造した。 19 は回折光学素子 14 と回折光学素子 8 の間隔を決定するスペーサである。回折光学素子 14 と回折光学素子 8 のそれぞれの格子間ピッチは共に 85.00 μ mである。回折光学素子 4 と回折光学素子 8 のお互いの回折格子の谷間の間隔は 18.67 μ m、山間の間隔は 1.50 μ mである。回折光学素子 14 の山の高さは 1.50 μ mである。回折光学素子 14 の山の高さは 1.50 μ mである。

[0044]

図11は、製造された積層型回折光学素子20における、入射角度0°の一次回折光の各波長(400nm~700nm)における強度を示したグラフである。横軸は波長、縦軸は回折効率を示している。図11において、波長400nmの時の回折効率は99.3%、波長500nmの時の回折効率は99.9%、波長700nmの時の回折効率は99.9%である。従って積層型回折光学素子10の回折効率は、使用波長の全域において99%以上になっており、非常に良好な強度の波長分布を示していると言える。

[0045]

(実施例3)

次に図12、図6、図13、図14を参照して、実施例3における積層型回折 光学素子の構成とその製造方法を説明する。まず、平均粒径10nmのITO微 粒子を10w%分散させたクロロフォルム溶液に200gにスチレンモノマーを 12gと光開始剤1ーヒドロキシーシクロヘキシルーフェニルーケトン0.15 gを添加した後、クロロフォルム溶液を減圧して除去し光学原料22を製造した

[0046]

次に図12(a)に示す様に、回折格子形状に加工された金型21に光学原料

22を供給した。次に、図12(b)に示すように、光学原料22上にガラス(BK7)平板23を乗せ、UV露光機(EX250:HOYA-SCHOTT社製)で2000mJ/cm 2 (100mW/cm 2 , 200秒)で照射した。その後、図12(c)に示すように、硬化した光学素子22'を金型21から離型して回折光学素子24を製造した。尚、この光学原料22はUV露光し硬化することにより、スチレンの重合が進みポリスチレンとITO微粒子の光学材料が形成される。従って光学素子22'を形成する光学材料の光学特性は($n_d=1$.648, $\nu_d=13$.3, θ_g , F=0.385)であった。この光学特性は $n_d>-6$.667× $10^{-3}\nu_d+1$.70、 θ_g , $F\leq -2\times 10^{-3}\nu_d+0$.59をともに満足するものである。

[0047]

一方、もう一つの光学素子を形成するための光学材料としては、実施例 1 と同様に光学特性が(n d = 1. 5 1 3 , ν d = 5 1 . 0)の光硬化樹脂 6 を準備し、図 6 (a)~(c)に示す実施例 1 と同様の方法により回折光学素子 8 を製造した。

[0048]

[0049]

図14は、製造された積層型回折光学素子30における、入射角度0°の一次回折光の各波長(400nm~700nm)における強度を示したグラフである。横軸は波長、縦軸は回折効率を示している。図14において、波長400nmの時の回折効率は99.7%、波長500nmの時の回折効率は100%、波長

700 nmの時の回折効率は100%である。従って積層型回折光学素子70の回折効率は、使用波長の全域において99%以上になっており、非常に良好な強度の波長分布を示していると言える。

[0050]

(実施例4)

次に図15、図6、図16、図17を参照して、実施例4における積層型回折 光学素子の構成とその製造方法を説明する。まず、1%光開始剤1-ヒドロキシ ーシクロヘキシルーフェニルーケトンを添加したメタクリル酸メチルをのせて光 学原料32を製造した。次に図15(a)に示す様に、回折格子形状に加工され た金型31に光学原料32を供給した。次に、図15(b)に示すように、光学 原料32上にガラス(BK7)平板33を乗せ、UV露光機(EX250:HO YA-SCHOTT社製)で3000mJ/cm² (100mW/cm², 30 秒)照射した。その後、図15(c)に示すように、硬化した光学素子32'を 金型31か離型して、図15(d)に示す回折光学素子34を製造した。その後 、図15(e)に示すように、真空度2×10⁻⁴ P a で光学素子32′の上に 光学材料として I T O 3 5 を蒸着により 2 μ m成膜した。次に図 1 5 (f) に示 すように、ITOの表面を研磨することによりニュートン線1本以下の平面にし た。その後、図15(g)に示すように、シランカップリング剤を塗布したガラ ス板36をITO上に接着させた。その後、図15(h)に示すように、メチル イソブチルケトン溶媒につけることにより硬化したPMMAを溶解させることに より、図15(ⅰ)に示すITOの回折素子形状37を作製した。この時の光学 材料としてのITOの光学特性は $(n_d=1.857, \nu_d=5.7, \theta_{g.F})$ = 0.291) であった。

[0051]

一方、もう一つの光学素子を形成するための光学材料としては、実施例 1 と同様に光学特性が(n d=1. 5 1 3 , ν d=5 1 . 0)の光硬化樹脂 6 を準備し、図 6 (a)~(c)に示す実施例 1 と同様の方法により回折光学素子 8 を製造した。

[0052]

[0053]

図17は、製造された積層型回折光学素子10における、入射角度0°の一次回折光の各波長(400nm~700nm)における強度を示したグラフである。横軸は波長、縦軸は回折効率を示している。図17において、波長400nmの時の回折効率は99.8%,波長500nmの時の回折効率は100%,波長700nmの時の回折効率は100%である。従って積層型回折光学素子70の回折効率は、使用波長の全域において99%以上になっており、非常に良好な強度の波長分布を示していると言える。

[0054]

(比較例1)

次に図18、図6、図19、図20を参照して、比較例1における積層型回折光学素子の構成とその製造方法を説明する。比較例1としては、実施例1に示した光学原料2に代えて、光学特性($n_d=1$. 636, $\nu_d=22$. 8, θ_g , F=0. 697)の光硬化樹脂102を光学材料として使用した。この光学特性は $n_d>-6$. $667\times10^{-3}\nu_d+1$. 70は満足するものであるが、 θ_g . $F\leq -2\times10^{-3}\nu_d+0$. 59を満足するものではない。

[0055]

図18(a)に示すように光硬化樹脂102を金型101に供給した。その上を図18(b)に示すように、ガラス(BK7)平板103で押さえ込み、不図示のUV露光機(EX250:HOYA-SCHOTT社製)で2000mJ/cm²(100mW/cm²,200秒)照射した。その後図18(c)に示

すように、光硬化樹脂102を金型101から離型して回折光学素子104を製造した。

[0056]

一方、もう一つの光学素子を形成するための光学材料としては、実施例 1 と同様に光学特性が(n d = 1. 5 1 3 , ν d = 5 1 . 0)の光硬化樹脂 6 を準備し、図 6 (a)~(c)に示す実施例 1 と同様の方法により回折光学素子 8 を製造した。

[0057]

次に回折光学素子104と回折光学素子8に反射防止膜を成膜した後、図19に示す様に、お互いの回折格子が対向する様に組み合わせて積層型回折光学素子110を製造した。109は回折光学素子104と回折光学素子8の間隔を決定するスペーサである。回折光学素子104と回折光学素子8のそれぞれの格子間ピッチは 80μ mである。回折光学素子104と回折光学素子8のお互いの回折格子の谷間の間隔は 17.06μ m、山間の間隔は 1.50μ mである。回折光学素子104の山の高さは 1.50μ mである。

[0058]

図20は、製造された積層型回折光学素子110における、入射角度0°の一次回折光の各波長(400nm~700nm)における強度を示したグラフである。横軸は波長、縦軸は回折効率を示している。図20において、波長400nmの時の回折効率は97%、波長500nmの時の回折効率は98.3%、波長700nmの時の回折効率は95.3%であった。従って積層型回折光学素子110の回折効率は、実施例1~4の積層型回折光学素子の回折効率に比べると、全体的に低くなっている。特に400~410nm、450~5300nm、650~700nmにおける回折効率は著しく低くなっている。

[0059]

(比較例2)

次に図21、図6、図22、図23を参照して、比較例2における積層型回折 光学素子の構成とその製造方法を説明する。比較例2としては、まず、平均粒径 10 nmのITO微粒子を4.8 w%分散させたMEK溶液に100gにメタクリル酸メチルを12gと光開始剤1ーヒドロキシーシクロヘキシルーフェニルーケトン0.15g添加した後、MEKを減圧して、除去したものを光学原料112を製造した。

[0060]

次に図21(a)に示すように光学原料112を金型111に供給した。その次に、図21(b)に示すように、光学原料112上をガラス(BK7)平板113で押さえ込み、不図示のUV露光機(EX250:HOYA—SCHOTT社製)で2000mJ/cm²(100mW/cm²,200秒)照射した。その後図21(c)に示すように、光硬化樹脂112を金型111から離型して回折光学素子114を製造した。この時、光学原料112を硬化して形成される光学材料の光学特性は(nd=1.523, νd=23.0, θ g, F=0.53)であった。この光学特性は θ g, F≤-2×10⁻³νd+0.59は満足するものであるが、nd>-6.667×10⁻³νd+1.70を満足するものではない。

$[0\ 0\ 6\ 1]$

一方、もう一つの光学素子を形成するための光学材料としては、実施例 1 と同様に光学特性が(n d=1. 5 1 3 , ν d=5 1 . 0)の光硬化樹脂 6 を準備し、図 6 (a)~(c)に示す実施例 1 と同様の方法により回折光学素子 8 を製造した。

[0062]

次に回折光学素子114と回折光学素子8に反射防止膜を成膜した後、図22に示す様に、お互いの回折格子が対向する様に組み合わせて積層型回折光学素子120を製造した。119は回折光学素子114と回折光学素子8の間隔を決定するスペーサである。回折光学素子114と回折光学素子8のそれぞれの格子間ピッチは 80.00μ mである。回折光学素子114と回折光学素子8のお互いの回折格子の谷間の間隔は 23.56μ m、山間の間隔は 1.50μ mである。回折光学素子140山の高さは 12.47μ m、回折光学素子80山の高さは 11.09μ mである。

[0063]

図23は、製造された積層型回折光学素子120における、入射角度0°の一次回折光の各波長(400nm~700nm)における強度を示したグラフである。横軸は波長、縦軸は回折効率を示している。図23において、波長400nmの時の回折効率は99.1%,波長500nmの時の回折効率は99.5%,波長700nmの時の回折効率は98.6%であった。従って積層型回折光学素子110の回折効率は、実施例1~4の積層型回折光学素子の回折効率に比べると、全体的に低くなっている。

[0064]

(比較例3)

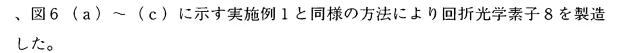
次に図24、図6、図25、図26を参照して、比較例3における積層型回折 光学素子の構成とその製造方法を説明する。比較例3としては、実施例1に示し た光学原料2に代えて、光開始剤1-ヒドロキシーシクロヘキシルーフェニルー ケトン1%添加したN-ビニルカルバゾール(東京化成工業製)からなる光学原 料122を使用した。

[0065]

次に図24(a)に示すように光学原料122を金型121に供給した。次に図24(b)に示すように、光学原料122上にガラス(BK7)平板123で押さえ込み、型ごと70℃に保った状態で不図示のUV露光機(EX250:HOYA-SCHOTT社製)で2000mJ/cm²(100mW/cm²,200秒)照射した。4時間かけて室温まで徐冷した後、図24(c)に示すように、硬化した光学素子122を金型121から離型して回折光学素子124を製造した。この光学素子122を形成する光学材料の光学特性は(nd=1.699, ν d=17.4, θ g, Γ =0.694)であり、この光学特性はnd>-6.667×10-3 ν d+1.70は満足するものであるが、 θ g, Γ ≤-2×10-3 ν d+0.59を満足するものではない。

[0066]

一方、もう一つの光学素子を形成するための光学材料としては、実施例 1 と同様に光学特性が(n d=1. 5 1 3 , ν d=5 1 . 0)の光硬化樹脂 6 を準備し



[0067]

次に回折光学素子 124 と回折光学素子 8 の回折面に反射防止膜を成膜した後、図 25 に示す様に、お互いの回折格子が対向する様に組み合わせて積層型回折光学素子 130 を製造した。 129 は回折光学素子 124 と回折光学素子 8 の間隔を決定するスペーサである。回折光学素子 124 と回折光学素子 124 と回折光学系列 124 と回折光子列 124 と回折光子列 124 と回折光子系列 124 と回折光子系列

[0068]

図26は、製造された積層型回折光学素子130における、入射角度0°の一次回折光の各波長(400nm~700nm)における強度を示したグラフである。横軸は波長、縦軸は回折効率を示している。図26において、波長400nmの時の回折効率は95.0%、波長500nmの時の回折効率は98.4%,波長700nmの時の回折効率は95.4%である。従って積層型回折光学素子130の回折効率は、実施例1~4の積層型回折光学素子の回折効率に比べると、全体的に低くなっている。

[0069]

ここで、実施例 $1 \sim 4$ 及び比較例 $1 \sim 3$ の、入射角度 0° の一次回折光の各波長(400 n m,500 n m,700 n m)における回折効率を表 1 に示した。表 1 において条件 1 とは 1 は 1 と 1 は 1 と 1 は 1 と 1 は 1 と 1 と 1 は 1 と 1 と 1 は 1 と

[0070]



【表1】

表 1

	条件 1	条件2	400nm の時の回折 効率	500nm の時の回折 効率	700nm の時の回折 効率	良否
実施例1	0	0	99.3%	99.7%	99.4%	0
実施例2	0	0	99.3%	99. 9%	99. 9%	0
実施例3	0	0	99. 7%	100%	100%	0
実施例4	0	0	99.8%	100%	100%	0
比較例1	0	×	97.0%	98.3%	95.3%	×
比較例2	×	0	99.1%	99. 5%	98.6%	×
比較例3	0	×	95.0%	98.4%	95.4%	×

[0071]

表1から分かるように実施例1~4の光学材料においては、比較例1~4の光学材料に比べ、可視領域全域(400nm~700nm)における各使用波長領域の回折効率が非常に安定していることが分かる。

[0072]

また、本実施の形態においては2つの回折光学素子を、それらの回折面を対向して配置した2層型回折光学素子について述べるが、本発明はこれに限られるものではなく、3つ以上の回折光学素子または層を積層して配置した積層型回折光学素子に使用することもできる。図27は、3層の積層型回折光学素子50の一例を示す断面図である。図27において、7はガラス基板であり、41は第1層、42は第2層、43は第3層である。第3層43は前述の実施例1~4に示したnd>-6.667×10⁻³νd+1.70であり、 θ g, F \leq -2×10⁻³νd+0.59を満足する光学材料により形成されている。第1層41、第2層42を形成する光学材料は、そのアッペ数が第3層43を形成する光学材料のアッペ数よりも大きな値を有している。回折光学素子の層数を増やすことによ



り、より複雑な機能を有する光学素子とする事ができる。

[0073]

[第2の実施の形態]

第2の実施の形態は、前述の第1の実施の形態で示した回折光学素子を投影光学系に使用したものである。図28に投影光学系を示す。図28において71は光源、72はレチクル、73は投影光学系78のレンズ鏡筒、74はレンズ、75は本発明の回折光学素子、76はウエハ、77はウエハステージである。

[0074]

回折光学素子 7 5 は、レンズ 7 4 の色収差を補正するように設けてある。ウエハステージ 7 7 によってウエハ 7 6 を所望の位置に位置決めし、不図示のフォーカス検出手段により、ウエハ高さをフォーカス位置に調整する。ここで、場合に応じて不図示の検出系によって、ウエハにすでに露光されている下のレイヤーのマークに対してレチクルをアライメントする。フォーカスとアライメントが完了したとき、不図示のシャッターを開き、光源 7 1 からの照明光によってレチクルを照明し、レチクル 7 2 の上の回路パターンを投影光学系 7 8 によってウエハ 7 6 のレジスト上に投影露光する。

[0075]

こうして露光したウエハ76は公知の現像処理工程やエッチング工程等を介して複数のデバイスとなる。本発明に係る光学素子を有した光学系は画像形成用の光学機器や照明用の照明装置等にも同様に適用することができる。また本発明の光学素子としては、回折光学素子以外にも所望の形状を有する光学素子を使用する事ができる。

[0076]

「第3の実施の形態」

第3の実施の形態は、前述の第1の実施の形態で示した回折光学素子を撮影光 学系に使用したものである。図29に撮影光学系を示す。図29において撮影光 学系88は回折光学素子85、屈折光学素子83、絞り84を各々少なくとも1 つ以上有している。図8では撮影光学系88に入射した物体からの光束が受光部 (撮像手段)86に結像する状態を示している。



[0077]

回折光学素子85の設計次数の回折光は、屈折光学素子83との合成で特定の 波長域で良好な光学性能が得られるように収差補正されている。受光部86は異 なる分光感度を有する複数の受光体から構成され、異なる分光感度の受光体から の画像を合成することでカラー画像が得られる構成となっている。尚受光部86 としてはCCD、銀塩フィルム、感光体、そして人眼の眼などが通常は用いられ る。

[0078]

【発明の効果】

本発明によれば、d線の屈折率(n_d)とアッペ数(ν_d)との関係が n_d > $-6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$ およびであり、アッペ数(ν_d)と2次分散(θ_g , F)の関係が θ_g , F \leq $-2 \times 10^{-3} \nu_d + 0.59$ である光学材料を用いることにより、波長による部分的な回折効率の落ち込みが発生せず、可視領域全域における各使用波長領域の回折効率が良好な光学素子を提供することができる。言い換えれば、屈折率が大きく n_d > $-6.667 \times 10^{-3} \nu_d + 1.70$ の光学材料であっても、2次分散(θ_g , F)が θ_g , F \leq $-2 \times 10^{-3} \nu_d + 0.59$ を満足していれば、回折効率が安定した光学材料となり、色収差をより正確に補正された光学素子を提供することができる。

[0079]

また、アッペ数(ν d)が30以下の光学材料を使用する事により、回折効率の高い光学材料を得ることができる。また、硬化時の2次分散(θ g, F)が0.45以下であり、無機微粒子との混合体からなるの光学材料を使用することにより、回折効率の高い光学材料を得ることができる。また、ポリスチレンとITO微粒子、特に粒径が2~50nmのITO微粒子を含んでいる光学材料使用することにより、光散乱が発生や、表面の量子効果が増大によりITOの特性を示さなくなる事のない、回折効率の高い光学材料を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

図1

一般の光学材料における屈折率とアッペ数の分布を示すグラフ。



PVCZを用いた多層回折光学素子の可視波長領域の回折効率を示すグラフ。

【図3】

一般の光学材料におけるアッペ数と2次分散の分布を示すグラフ。

図4

IT〇の可視波長領域の屈折率を示すグラフ。

【図5】

実施例1における光学素子の成形プロセスを示す断面図。

図6】

実施例1における光学素子の成形プロセスを示す断面図。

【図7】

実施例1における多層回折光学素子の構造を示す断面図。

[図8]

実施例1における多層回折光学素子の一次回折光強度を示すグラフ。

【図9】

実施例2における光学素子の成形プロセスを示す断面図。

【図10】

実施例2における多層回折光学素子の構造を示す断面図。

【図11】

実施例2における多層回折光学素子の一次回折光強度を示すグラフ。

【図12】

実施例3における光学素子の成形プロセスを示す断面図。

【図13】

実施例3における多層回折光学素子の構造を示す断面図。

【図14】

実施例3における多層回折光学素子の一次回折光強度を示すグラフ。

【図15】

実施例4における光学素子の成形プロセスを示す断面図。

【図16】

実施例4における多層回折光学素子の構造を示す断面図。

【図17】

実施例4における多層回折光学素子の一次回折光強度を示すグラフ。

【図18】

比較例1における光学素子の成形プロセスを示す断面図。

【図19】

比較例1における多層回折光学素子の構造を示す断面図。

【図20】

比較例1における多層回折光学素子の一次回折光強度を示すグラフ。

【図21】

比較例 2 における光学素子の成形プロセスを示す断面図。

【図22】

比較例 2 における多層回折光学素子の構造を示す断面図。

【図23】

比較例2における多層回折光学素子の一次回折光強度を示すグラフ。

【図24】

比較例3における光学素子の成形プロセスを示す断面図。

【図25】

比較例3における多層回折光学素子の構造を示す断面図。

【図26】

比較例3における多層回折光学素子の一次回折光強度を示すグラフ。

【図27】

3層の多層型回折光学素子の断面図。

【図28】

第2の実施の形態における投影光学系の模式図。

【図29】

第1の実施の形態における撮影光学系の模式図。

【符号の説明】

1、5、11、21、31、101、111、121、132 金型

- 2、12、22、32、102、112、122、132 光学原料
- 2', 12', 22', 32', 102', 112', 122', 132'

光学素子

- 3、7、13、23、33、36 ガラス平板
- 4、8、14、24、34、37 回折光学素子
- 6 光硬化樹脂
- 9、19.29、39、109、119、129、139 スペーサ
- 10、20、40、50、110、120、130、140 積層型回折光学

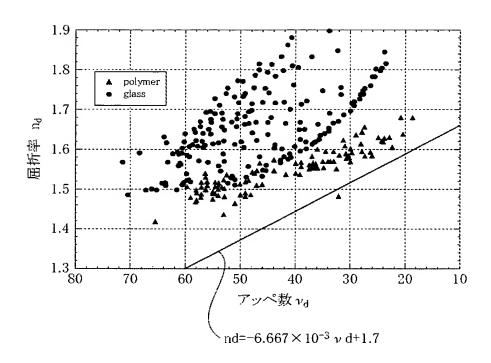
素子

- 41 第1層
- 42 第2層
- 43 第3層
- 72 レチクル
- 73 レンズ鏡筒
- 74 レンズ
- 76 ウエハ
- 77 ウエハステージ
- 78 投影光学系
- 83 屈折光学素子
- 84 絞り
- 8 6 受光部
- 88 撮影光学系

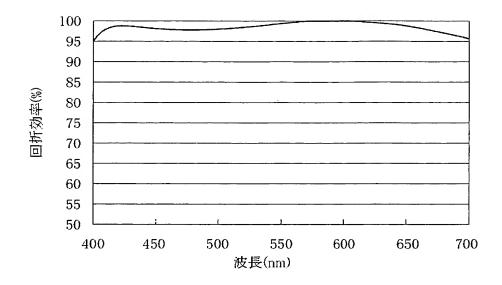


図面

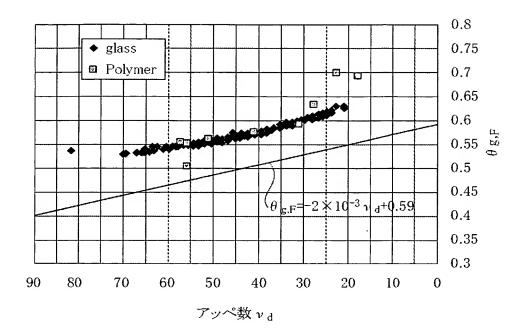
【図1】



【図2】



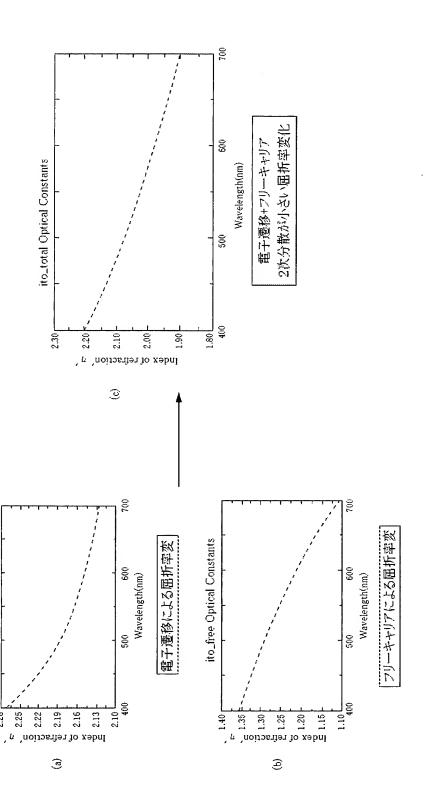
【図3】



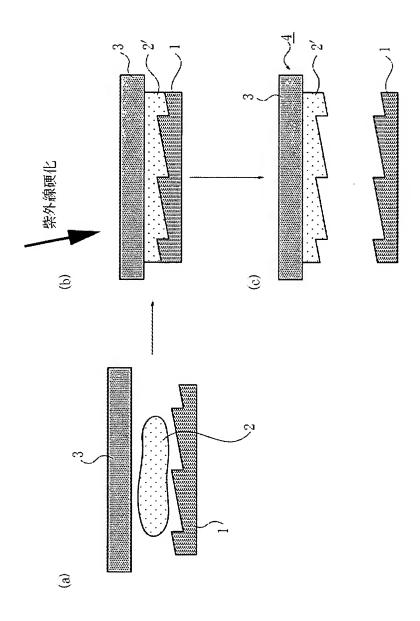


【図4】

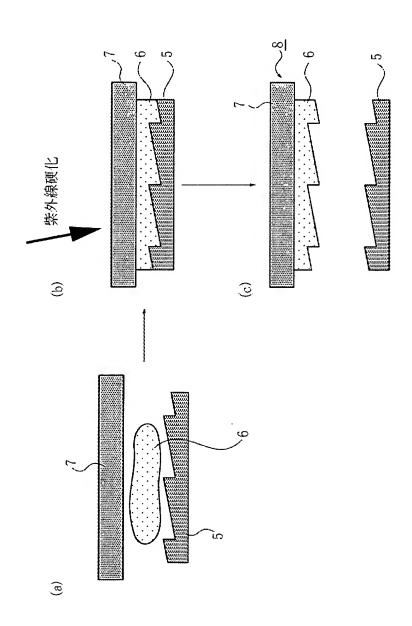
ito_elec Optical Constants



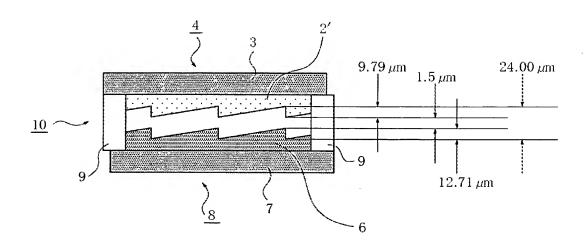




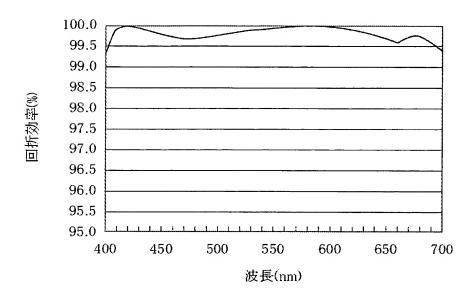




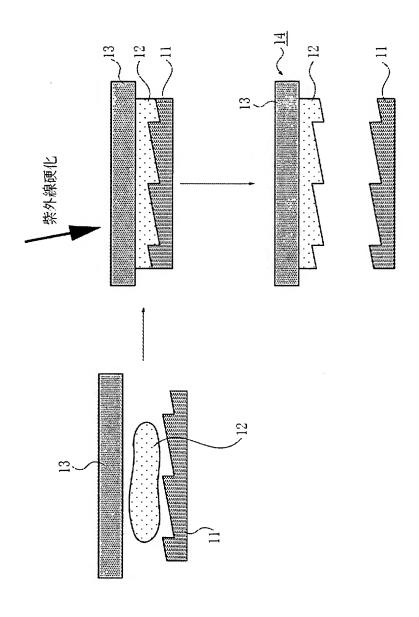
【図7】



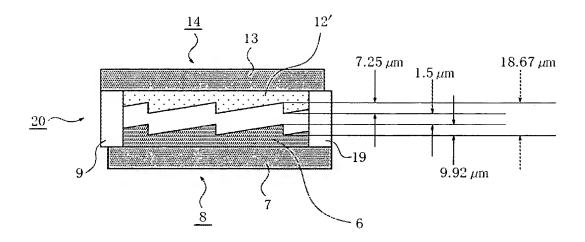
【図8】



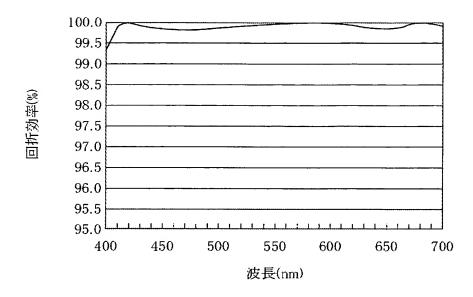






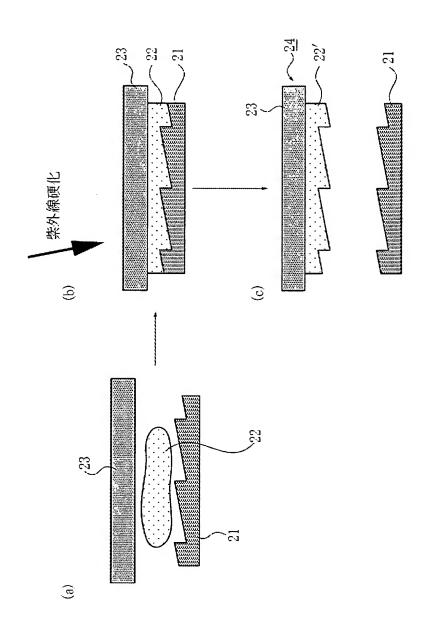




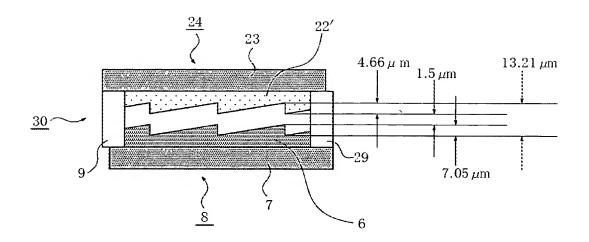




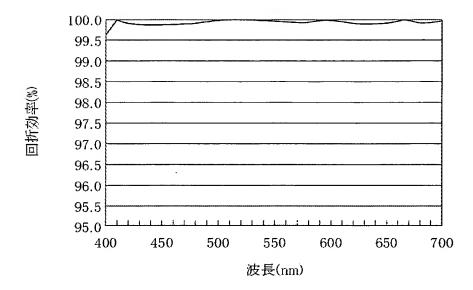
【図12】



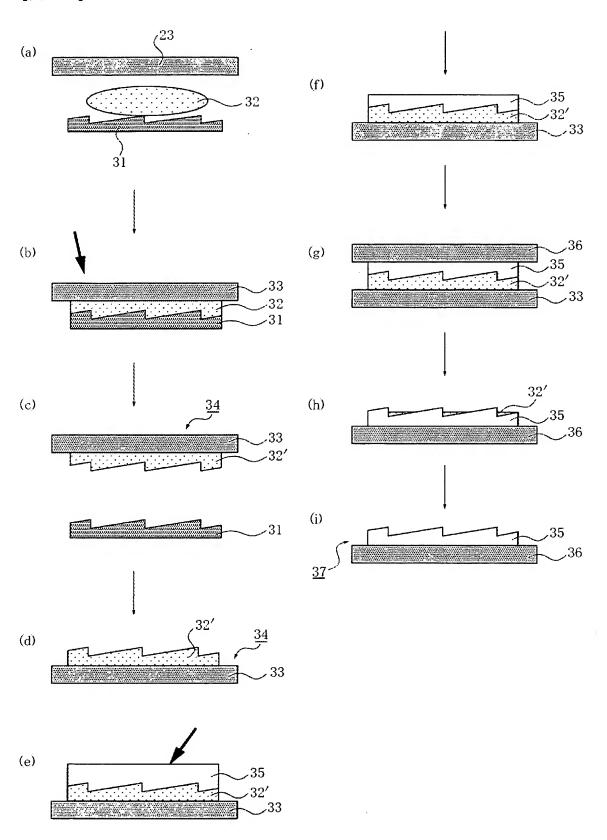
【図13】



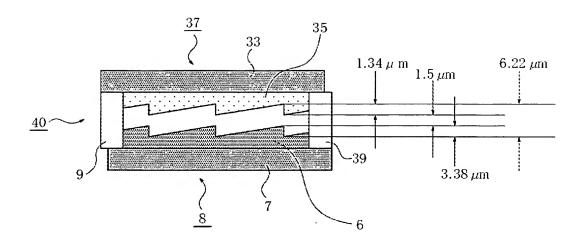
【図14】



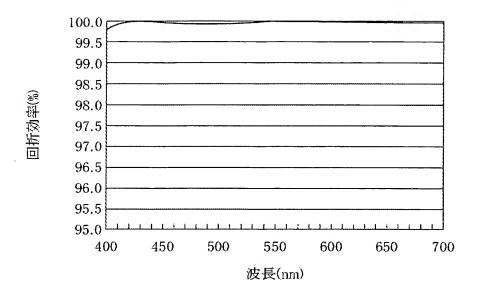
【図15】



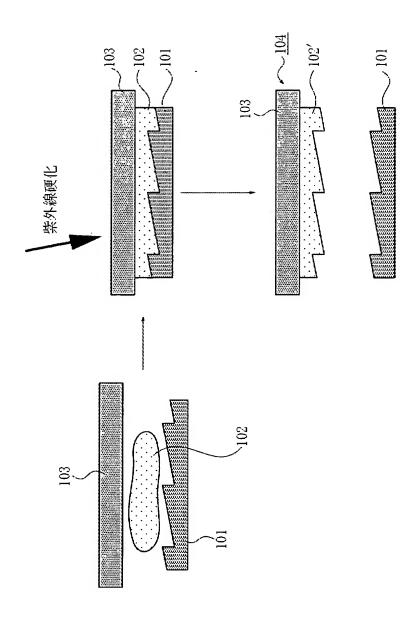
【図16】



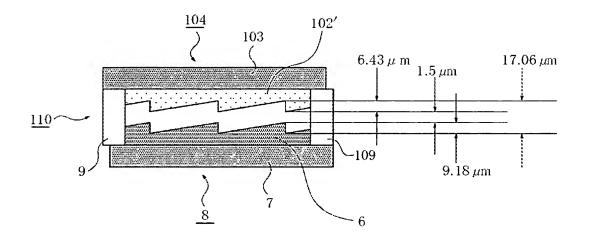
【図17】



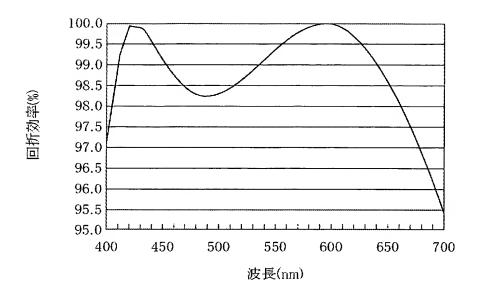
【図18】



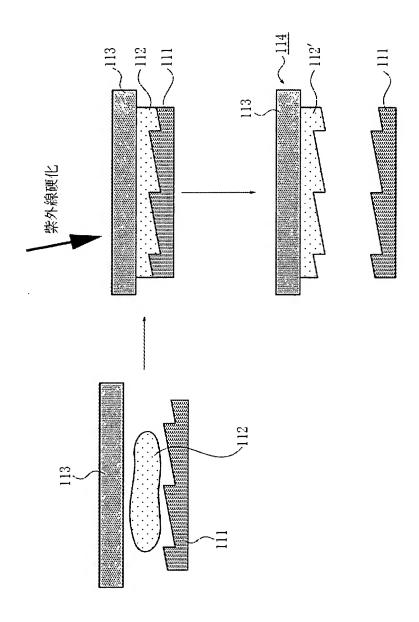
【図19】



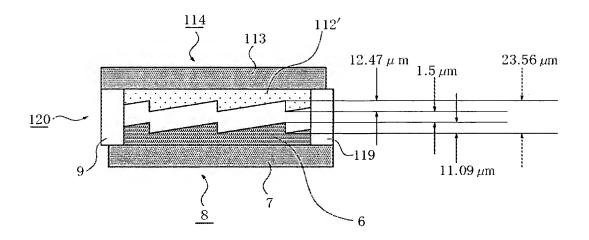
【図20】



【図21】

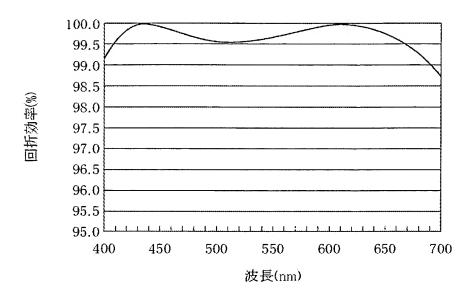


【図22】

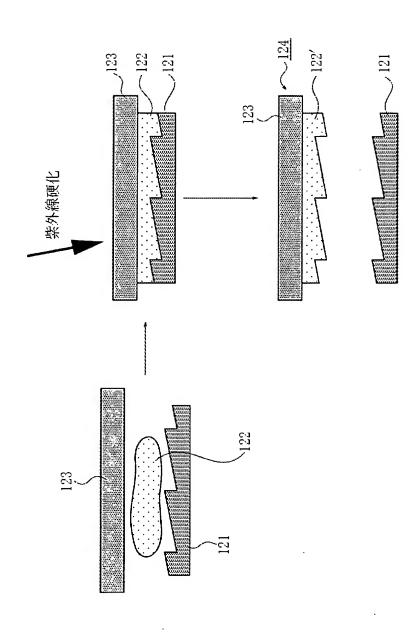


きょ

【図23】

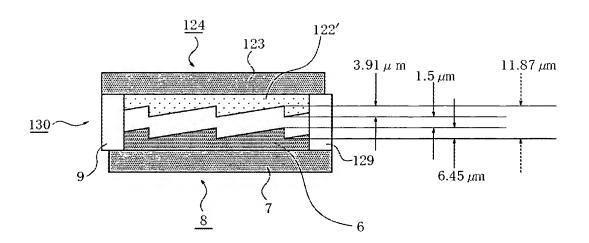


【図24】

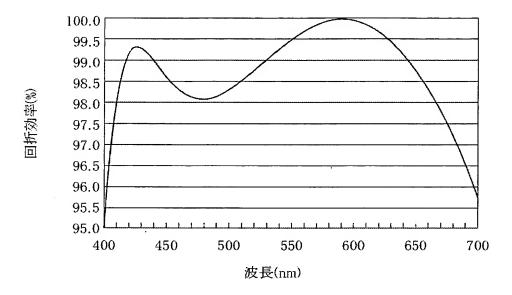




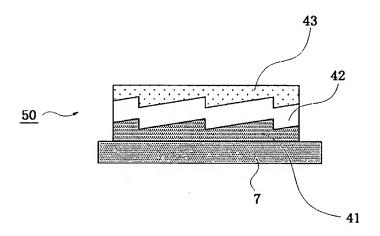
【図25】





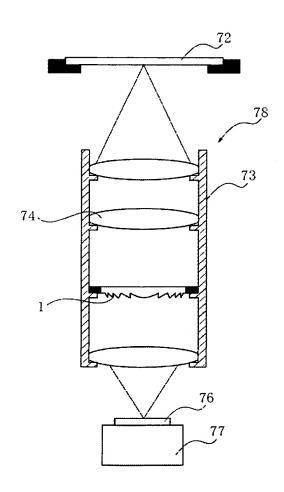


【図27】

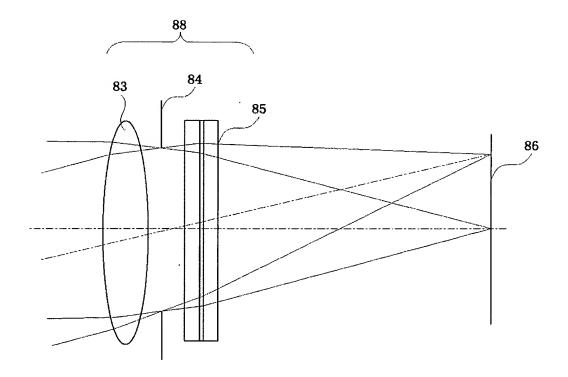


【図28】









【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 回折光学素子の可視領域全域における各使用波長領域の回折効率が安定した光学素子を提供すること。

【解決手段】 d線の屈折率 (n_d) とアッペ数 (ν_d) との関係が $n_d>-6$. $667\times10^{-3}\nu_d+1$. 70 およびであり、アッペ数 (ν_d) と 2 次分散 (θ_g,F) の関係が $\theta_g,F\leq-2\times10^{-3}\nu_d+0$. 59 である光学材料を用いることにより、波長による部分的な効率の落ち込みが発生せず、可視領域全域における各使用波長領域の回折効率が改善され色収差をより正確に補正された光学素子を提供することができる。

【選択図】 図5





認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-194939

受付番号 50301145988

書類名 特許願

担当官 第一担当上席 0090

作成日 平成15年 7月15日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100090538

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン

株式会社内

【氏名又は名称】 西山 恵三

【選任した代理人】

【識別番号】 100096965

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン

株式会社内

【氏名又は名称】 内尾 裕一



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001007]

1. 変更年月日 [変更理由] 1990年 8月30日

住 所

新規登録

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社